






Verfahren zur Herstellung einer Blend-Membran aus verbrücktem Polymer und Brennstoffzelle Verfahren zur Herstellung einer Blend-Membran aus verbrücktem Polymer und Brennstoffzelle

Patent number: DE10140147
Publication date: 2003-03-06
Inventor: KIEFER JOACHIM [DE]; UENSAL OEMER [DE]
Applicant: CELANESE VENTURES GMBH [DE]
Classification:
- **international:** B01D71/00; H01M8/02; C08J5/22; C08L81/06
- **european:** B01D67/00D; B01D69/14B; B01D71/62; B01D71/68; C08J5/22B2D
Application number: DE20011040147 20010816
Priority number(s): DE20011040147 20010816

Also published as:

 WO03016384 (A3)
 WO03016384 (A2)
 EP1425336 (A3)
 EP1425336 (A2)
 CA2457608 (A1)

Abstract of DE10140147

The invention relates to a polymer blend membrane from a cross-linked polymer that is produced by way of a selected method. The inventive membrane has a substantially improved fracture toughness (elongation at rupture/tension) while its other properties remain almost unchanged. The inventive membranes are suitable for the production of membrane electrode units for fuel cells.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 40 147 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 D 71/00
H 01 M 8/02
C 08 J 5/22
C 08 L 81/06

②① Aktenzeichen: 101 40 147.7
②② Anmeldetag: 16. 8. 2001
④③ Offenlegungstag: 6. 3. 2003

DE 101 40 147 A 1

⑦① Anmelder:
Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Kiefer, Joachim, Dr., 65510 Idstein, DE; Uensal,
Oemer, Dr., 55128 Mainz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Blend-Membran aus verbrücktem Polymer und Brennstoffzelle

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymer-Blend-membran aus verbrücktem Polymer, die durch ein ausgewähltes Verfahren hergestellt wird.
Die erfindungsgemäße Membran zeigt eine deutlich verbesserte Bruchzähigkeit (Bruchdehnung/Spannung) bei nahezu unveränderten sonstigen Eigenschaften.
Die erfindungsgemäßen Membranen eignen sich zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen.

DE 101 40 147 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Blend-Membran aus verbrücktem Polymer, ein Verfahren zur deren Herstellung und eine Brennstoffzelle enthaltend eine solche Membran.

5 [0002] Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas, zugeführt und dadurch chemische Energie in elektrische Energie umwandelt.

[0003] Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d. h. Protonen, aber nicht für reaktive Gase wie das Wasserstoffgas und das Sauerstoffgas durchlässig.

10 [0004] Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEU's (Membrane-Electrode-Unit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

[0005] Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere oder Komplexe aus basischen Polymeren und starken Säuren.

[0006] Das Perfluorsulfonsäurepolymer weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffs in ein Anion über und leitet daher Protonen.

[0007] Es sind bereits Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO 96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazole, in eine starke Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., eingetaucht wird.

25 [0008] Eine solche Brennstoffzelle, bei der eine derartige Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, hat den Vorteil, daß sie bei Temperaturen von 100°C oder darüber betrieben werden kann.

[0009] In J. Electrochem. Soc., Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung des eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

[0010] In WO 97/37396 und der korrespondierenden US-PS 5,716,727 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran beschrieben, bei dem man ein Polybenzimidazol in Trifluoressigsäure löst, die Lösung dann mit Phosphorsäure versetzt und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

[0011] Selbst wenn ein basisches Polymer an sich eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, kommt es vor, daß die mechanische Festigkeit des basischen Polymers durch Imprägnieren mit einer starken Säure zwecks Verleihung von Protonenleitfähigkeit bis zu einem unzureichenden Grad abnimmt. Daher ist eine weitere Verbesserung der mechanischen Festigkeit des basischen Polymers zwecks Anwendung des Komplexes aus dem basischen Polymer und der starken Säure auf die Elektrolytmembran für die Brennstoffzelle usw. erwünscht.

35 [0012] In WO 00/44816 finden sich Ansätze zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit und des Quellverhaltens einer Membran. Hierbei wird eine Lösung enthaltend ein basisches Polymer und ein Verbrückungsreagenz zum Gießen der Membran eingesetzt und anschließend die Verbrückung durchgeführt. Auch diese Membranen sind hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeit noch verbesserungswürdig.

[0013] In der deutschen Patentanmeldung Nr. 101 10 752 finden sich weitere Ansätze die mechanische Festigkeit zu verbessern. Hierbei wird eine Lösung enthaltend ein basisches Polymer und ein Verbrückungsreagenz zum Gießen der Membran eingesetzt und anschließend die Verbrückung in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt. Auch diese Membranen sind hinsichtlich ihrer Bruchzähigkeit noch verbesserungswürdig.

45 [0014] In der deutschen Patentanmeldung Nr. 100 52 242.4 finden sich ebenfalls weitere Ansätze die mechanische Festigkeit zu verbessern. Hierbei wird eine Lösung enthaltend ein basisches Polymer und ein Polysulfon zum Gießen der Membran eingesetzt. Auch diese Membranen sind hinsichtlich ihrer Bruchzähigkeit bzw. des Quellverhaltens noch verbesserungswürdig.

[0015] Es wurde nunmehr gefunden, daß eine Verbrückung der basischen Polymeren und des Verbrückungsreagenz in Gegenwart eines basischen Katalysators Abhilfe schafft, wenn anstelle des basischen Polymeren ein Blend des basischen Polymeren mit einem Polysulfon eingesetzt wird.

50 [0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Membran aus verbrücktem Polymer erhältlich durch ein Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- 55 A. Herstellung einer Lösung enthaltend ein basisches Polymer (Polymer I) mit mindestens einer Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit und mindestens einem Verbrückungsreagenz und zusätzlich mindestens ein basischer Katalysator in mindestens einem geeigneten Lösemittel,
- B. Gießen einer Folie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung
- C. Entfernen des Lösemittels aus Schritt A)
- 60 D. Durchführung der Verbrückungsreaktion in der gemäß Schritt C) erhaltenen Folie
- E. Dotierung der gemäß Schritt D) erhaltenen Folie mit einer starken Säure

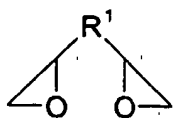
dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) neben dem basischen Polymer (Polymer I) mindestens ein weiteres Polymer auf Basis von einem Polysulfon (Polymer II) zugemischt wird.

65 [0017] In der Regel löst man das basische Polymer und das Polysulfon in dem Lösungsmittel oder dem Lösungsmittelgemisch, versetzt die erhaltene Lösung mit dem Verbrückungsreagenz und dem basischen Katalysator und vermischt anschließend innig. Es ist gleichermaßen möglich die Polymere in getrennten Lösungen desselben Lösemittels herzustellen und diese zu vereinigen.

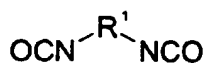
[0018] Hinsichtlich des Verbrückungsreagenzes bestehen keinerlei Beschränkungen, sofern es sich um eine Verbindung mit einer funktionellen Gruppe, die mit einer Aminosäure reagiert, handelt. Das Verbrückungsreagenz weist vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen zur Umsetzung mit der Aminogruppe im Molekül auf und ist in der Regel eine organische Verbindung. Beispiele für derartige Gruppen sind Epoxidgruppen und Isocyanatgruppen. Wenn jedoch die Epoxidgruppe und die Isocyanatgruppe im Verbrückungsmittelmolekül vorliegen, so reagieren die beiden Gruppen miteinander, was daher nicht bevorzugt ist.

[0019] Das Verbrückungsreagenz weist daher vorzugsweise mindestens zwei Epoxidgruppen oder Isocyanatgruppen pro Molekül auf.

[0020] Beispiele für die organische Verbindung mit nicht weniger als zwei Epoxidgruppen und nicht weniger als zwei Isocyanatgruppen sind eine Epoxyverbindung der Formel (II) sowie eine organische Verbindung der Formel (III). Außerdem können die Wasserstoffatome in den Epoxidgruppen der Epoxyverbindung der Formel (II) durch ein Halogen oder eine Niederalkylgruppe substituiert sein.



(II)



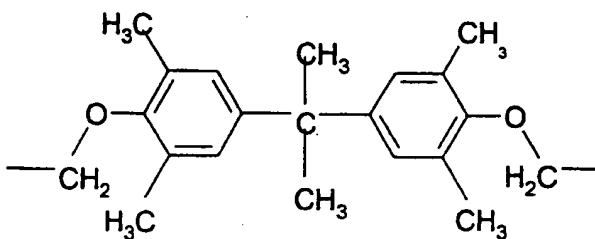
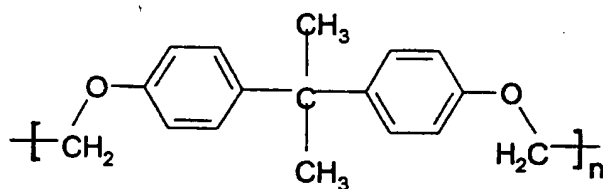
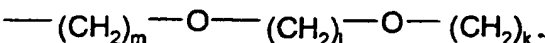
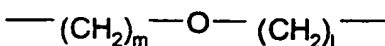
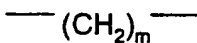
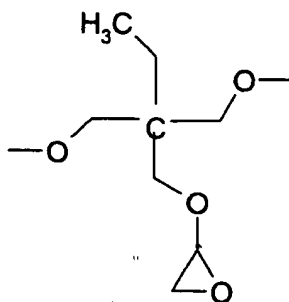
(III)

[0021] In der obigen Formel steht R^1 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine geradkettige oder verzweigte Niederalkylengruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, die durch eine Nitrogruppe, eine Sauerstoffatom, eine Epoxidgruppe oder eine Arylgruppe substituiert sein kann, und eine geradkettige oder verzweigte Niederalkoxygruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, die durch eine Nitrogruppe, eine Epoxidgruppe oder eine Arylgruppe substituiert sein kann. Als Arylgruppe werden auch Heteroaryle verstanden die 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere bevorzugte Aryle sind im einzelnen Phenyl, Naphthyl und Indenyl.

[0022] Der Begriff Niederalkyl bedeutet bei Verbindungen der Formel (II) und (III) eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen.

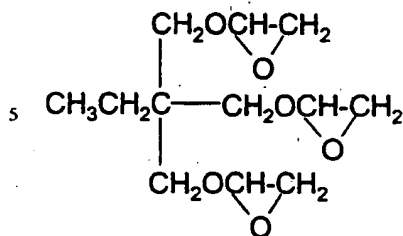
[0023] Der Begriff Aryl bzw. Heteroaryl bedeutet bei Verbindungen der Formel (II) und (III) ein Aryl bzw. Heteroaryl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0024] Beispiele für R^1 sind die folgenden Gruppen.



[0025] In den obigen Formeln sind m , k und l gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 6. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise ist n gleich 1.

[0026] Ein Verbrückungsreagenz mit drei funktionellen Gruppen im Molekül, die mit einer Aminogruppe reagieren, ist beispielsweise die folgende Verbindung.



[0027] Besonders bevorzugte Verbrückungsreagenzien sind Bis-phenol-A-glycidylether [BPAGDE] und 1,4 Butyl-diglycidylether.

[0028] Die Lösung gemäß Schritt A) enthält vorzugsweise 0,1 bis 7 Mol-% des Verbrückungsreagenzes pro Einheit des basischen Polymers, weiter bevorzugt 0,5 bis 6 Mol-% des Verbrückungsreagenzes pro Einheit des basischen Polymers, und besonders bevorzugt 1 bis 6 Mol-% des Verbrückungsreagenzes pro Einheit des basischen Polymers. Ist der Anteil an Verbrückungsreagenz zu hoch, so wird die Imprägnierung des basischen Polymers mit einer starken Säure schwierig. Ist der Anteil an Verbrückungsreagenz dagegen zu gering, so wird die mechanische Festigkeit der Polymermembran nicht ausreichend verbessert.

[0029] Die Lösung gemäß Schritt A) enthält vorzugsweise zwischen 1 und 99 Gewichtsprozent des basischen Polymers, wobei das Verbrückungsreagenz und der basische Katalysator enthalten ist, und zwischen 99 und 1 Gewichtsprozent des Polymeren auf Basis von Polysulfon.

[0030] Besonders bevorzugt enthält die Lösung zwischen 5 und 95 Gewichtsprozent des basischen Polymers, wobei das Verbrückungsreagenz und der basische Katalysator enthalten ist, und zwischen 95 und 5 Gewichtsprozent des Polymeren auf Basis von Polysulfon.

[0031] Insbesondere bevorzugt enthält die Lösung zwischen 10 und 90 Gewichtsprozent des basischen Polymers, wobei das Verbrückungsreagenz und der basische Katalysator enthalten ist, und zwischen 90 und 10 Gewichtsprozent des Polymeren auf Basis von Polysulfon.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Lösung zwischen 50 und 90 Gewichtsprozent des basischen Polymers, wobei das Verbrückungsreagenz und der basische Katalysator enthalten ist, und zwischen 50 und 10 Gewichtsprozent des Polymeren auf Basis von Polysulfon.

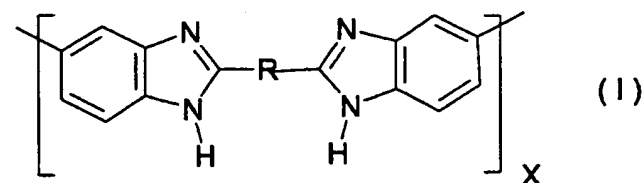
[0033] Als basisches Polymer wird ein basisches Polymer mit mindestens einer Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit verwendet. Da die Aminogruppe in der Wiederholungseinheit vorliegt, ist das Polymer basisch, und die Aminogruppe kann mit dem Verbrückungsmittel reagieren. Im Hinblick auf die Reaktivität gegenüber dem Verbrückungsmittel handelt es sich bei der Aminogruppe in der Wiederholungseinheit vorzugsweise um eine primäre oder sekundäre Aminogruppe.

[0034] Die Wiederholungseinheit im basischen Polymer enthält vorzugsweise einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffatom. Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

[0035] Das basische Polymer ist vorzugsweise in dem gleichen Lösungsmittel wie das Polymere auf Basis von Polysulfon löslich. Im einzelnen sind in einer Lösung vorzugsweise mindestens 1 Gewichtsprozent des basischen Polymers und weiter bevorzugt nicht weniger als 2 Gewichtsprozent gelöst. Diese Merkmale erleichtern die Bildung einer einheitlichen Polymermembran, ohne daß sich darin Poren bilden.

[0036] Als basisches Polymer kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung u. a. Polybenzimidazole, Polyimidazole, Polyvinylimidazole, Polybenzimidazole sowie deren Copolymere in Betracht. Darunter sind Polybenzimidazole bevorzugt.

[0037] Bevorzugte Polybenzimidazole entsprechen der folgenden Formel:



worin R für Alkylen, Perfluoralkylen oder einen Substituenten einer der folgenden Formeln:



20



40

65

5

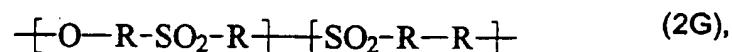
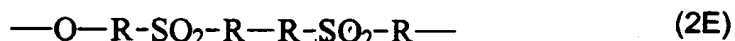
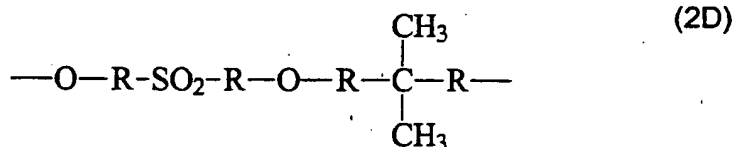
med Mstafa, Chemical Review, S. 195-223(1954). Auf alle diese Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

[0046] Das basische Polymer stammt vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Polybenzimidazolen, Polyimidazolen, Polyvinylimidazolen und Polybenzobisimidazolen.

5 [0047] Alternativ dazu kann das basische Polymer bereits in seiner Wiederholungseinheit eine stark saure Gruppe aufweisen. Die Gegenwart der starken Säure sorgt für Protonenleitfähigkeit.

[0048] Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält das Polymerblend ein weitere Polymer auf Basis von Polysulfon.

[0049] Als Polymere auf Basis von Polysulfon werden Polymere verstanden welche wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den allgemeinen Formeln 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F und/oder 2G aufweise:



35 worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C10-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Rest eines C14-Aromaten sind.

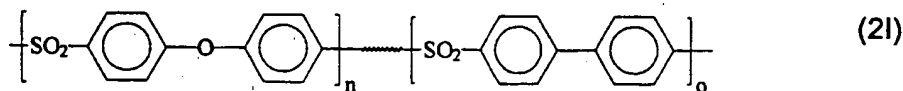
[0050] Beispiele für Heteroaromaten sind Pyridin und Chinolin. Ein Beispiel für einen C10-Aromaten ist Naphthalin, für einen C14-Aromaten Phenanthren.

40 [0051] Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polysulfone gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere, wie [®]Victrex 720 P und [®]Astrel an. Besonders bevorzugte Polysulfone sind:

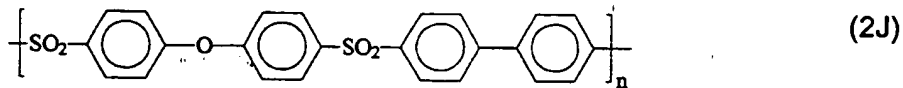
[®]Victrex 200 P



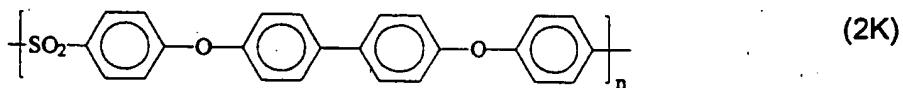
®Victrex 720 P

mit $n > o$

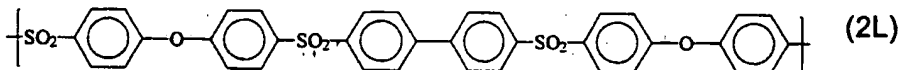
®Radel



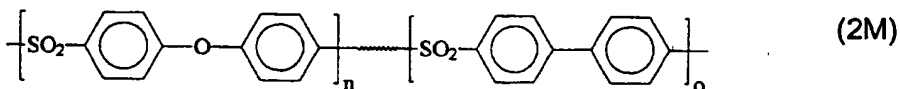
®Radel R



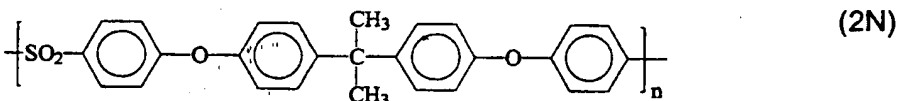
®Victrex HTA



®Astrel

mit $n < o$

®Udel



[0052] Ein ganz besonders bevorzugtes Polysulfon ist ®Radel R.

[0053] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polysulfone können gegebenenfalls substituiert sein.

[0054] Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polysulfone keine Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) oder protonierte Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3^-\text{M}^+$) auf. M^+ steht hierbei für ein anorganisches oder organisches Kation. Derartige Kationen können die mechanischen Eigenschaften der dotierten Kunststoffmembran verschlechtern.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Polysulfone nicht substituiert.

[0056] In noch einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts von den Polysulfonen größer als 30.000 g/mol.

[0057] Als Lösungsmittel für das flüssige Medium ist ein Lösungsmittel bevorzugt, das nicht mit dem Verbrückungsmittel reagiert. Bevorzugt ist ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ein polares organisches Lösungsmittel. Als organische Lösungsmittel seien im einzelnen niedere Amide wie N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid usw. genannt. Man kann auch ein Gemisch dieser Lösungsmittel verwenden.

[0058] Bei dem flüssigen Medium kann es sich entweder um eine Lösung oder um eine Suspension handeln. Im Fall der Lösung sind die Polymere in dem Lösungsmittel gelöst. Im Fall der Suspension sind als dispergierte Phase dienende Teilchen aus den Polymeren in einem als kontinuierliche Phase dienenden Lösungsmittel dispergiert. Alternativ dazu kann es sich bei dem flüssigen Medium um eine Aufschlämmung oder eine Paste handeln.

[0059] Anschließend wird aus der Lösung gemäß Schritt A) eine Folie erzeugt (Schritt B). Hierzu wird die Lösung beispielsweise auf einem planen Substrat ausgegossen und dann bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck getrocknet. Alternativ dazu kann man den Polymerblend mit Hilfe eines Rakelverfahrens in die Folie überführen.

[0060] Bei dem Substrat für das Vergießen oder das Rakelverfahren kann es sich um einen Halbleiter, wie eine Siliziumscheibe, ein synthetisches Polymer, wie Poly(ethylenterephthalat), oder ein Metall, wie rostfreien Stahl, handeln. Wird beispielsweise eine Rolle aus Poly(ethylenterephthalat) als Substrat verwendet, so kann man zur Herstellung einer Folie mit konstanter Breite und beliebiger Dicke eine kontinuierlich arbeitende Verußanlage verwenden. In diesem Fall wird die Lösung auf das Substrat aufgegossen und läuft durch einen Spalt mit vorgegebenem Abstand und dann durch ei-

nen Trockenofen zum Trocknen mittels Warmwind.

[0061] Alternativ dazu kann die Folienbildung gemäß dem in der japanischen Anmeldung Nr. Hei 10-125560 beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0062] Hierbei wird die Lösung in einen Zylinder mit zylinderförmiger Innenfläche gegossen, und anschließend der Zylinder in Drehung versetzt wird. Gleichzeitig läßt man das Lösungsmittel durch die durch die Drehung verursachte Zentrifugalkraft abdampfen; wobei sich auf der Innenfläche des Zylinders eine zylindrische Polymerfolie weitgehend einheitlicher Dicke bildet.

[0063] Mit diesem Verfahren kann ein Polymerblend mit einer einheitlichen Matrix ausgebildet werden.

[0064] Dieses in der japanischen Patentanmeldung Hei 10-125560 beschriebene Verfahren ist ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

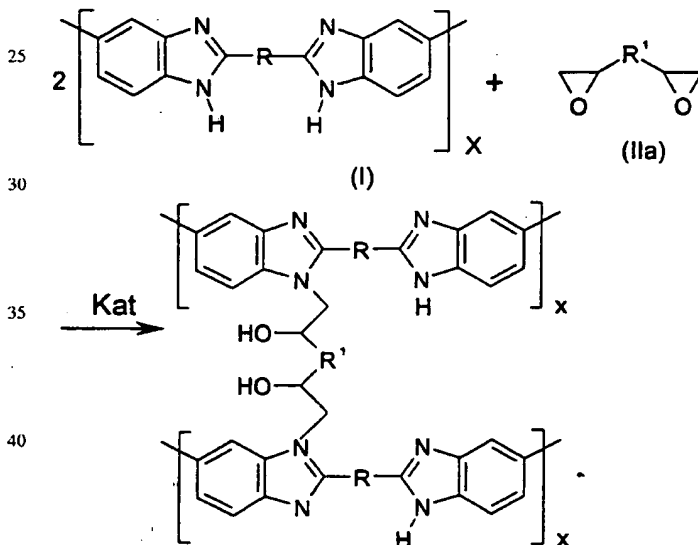
[0065] Das Entfernen des Lösungsmittel in Schritt C) kann durch Trocknung erfolgen. Zwecks leichterer Trocknung kann das Erhitzen unter vermindertem Druck von nicht mehr als 1 Atmosphäre, vorzugsweise nicht mehr als 0,1 Atmosphären und weiter bevorzugt nicht mehr als 0,05 Atmosphären erfolgen.

[0066] Vorteilhafterweise erfolgt die Verbrückung in Schritt D) durch Erhitzen, so daß die Verbrückung (Schritt D) und die Trocknung (Schritt C) zugleich in einem Schritt erfolgen kann.

[0067] Alternativ dazu kann man das Erhitzen zwecks Trocknung der Folie auf eine Temperatur begrenzen, die unterhalb der Reaktionstemperatur des Verbrückungsreagenzes liegt und anschließend die Folie zwecks Verbrückung stark erhitzen. Zum Erhitzen zwecks Trocknung oder zum Erhitzen zwecks Verbrückung kann man Warmluft verwenden.

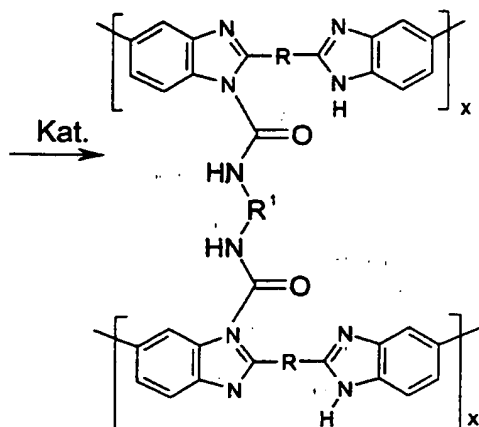
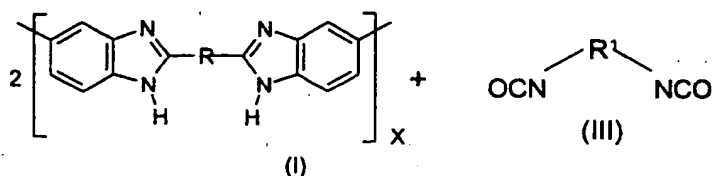
[0068] Die Verbrückung gemäß Schritt D) kann auch durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen (photochemische Reaktion) erfolgen.

[0069] Die Verbrückung bewirkt, daß die Epoxidverbindung der Formel (IIa) mit dem Polybenzimidazol der Formel (I) unter Verbrückung einer Polymerkette umgesetzt wird.



[0070] In den obigen Formeln hat R^1 die oben aufgeführte Bedeutung.

[0071] Ganz analog wird die Isocyanatverbindung der Formel (III) mit dem Polybenzimidazol der Formel (I) unter Verbrückung einer Polymerkette umgesetzt.



[0072] In den obigen Formeln hat R¹ die oben aufgeführte Bedeutung.

[0073] In den obigen Formeln werden der einfacheren Darstellung halber verschiedene Polymerketten verbrückt. Es ist jedoch auch möglich, daß eine Verbrückung der gleichen Polymerkette und eine Innenseite einer Wiederholungseinheit erfolgt.

[0074] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann man das basische Polymer zwecks Verleihung von Protonenleitfähigkeit mit einer starken Säure imprägnieren (Schritt E). Die Imprägnierung/Dotierung kann mit der starken Säure in Form des flüssigen Mediums erfolgen. Alternativ dazu kann man die Imprägnierung/Dotierung mit der starken Säure aber auch nach Folienbildung (Schritt C), aber vor dem Erhitzen bzw. der Verbrückung durchführen. Die Imprägnierung mit der starken Säure kann aber auch nach dem Erhitzen erfolgen.

[0075] Die Ausführungsform, bei der mit der starken Säure in Form des flüssigen Mediums imprägniert wird, bezieht sich auf die Zugabe einer starken Säure zum flüssigen Medium. Vorzugsweise reagiert das Verbrückungsreagenz nicht mit der starken Säure.

[0076] Die Imprägnierung mit der starken Säure erfolgt vorzugsweise nach dem Erhitzen der Folie gemäß Schritt C). Der verbrückte, basische Polymerblend besitzt eine verbesserte mechanische Festigkeit und läßt sich einfacher handhaben. Da das Verbrückungsreagenz schon abreagiert ist, ist die Reaktion der starken Säure mit nicht umgesetztem Verbrückungsreagenz sehr begrenzt.

[0077] Die Folie aus verbrücktem, basischem Polymerblend kann in eine starke Säure eingetaucht werden, so daß die Folie mit der starken Säure imprägniert wird und zur Membran wird. Man kann den basischen Polymerblend in eine hochkonzentrierte starke Säure mit einer Temperatur von mindestens 20°C, vorzugsweise mindestens 40°C und weiter bevorzugt mindestens 50° über einen Zeitraum von höchstens 5 Stunden und vorzugsweise höchstens 1 Stunde eintauchen.

[0078] Die Durchführung des Eintauchschritts bei 20°C oder darüber ermöglicht eine Verkürzung der Eintauchzeit in der starken Säure. Im Hinblick auf die Stabilität der Polymere und der für die Handhabung von starken Säuren bei hohen Temperaturen erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen erfolgt das Eintauchen bei höchstens 200°C oder darunter, vorzugsweise bei 100°C oder darunter und ganz besonders bevorzugt bei 80°C oder darunter.

[0079] Als starke Säure kommen protische starke Säuren in Betracht. Beispielsweise verwendet man bevorzugt Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure.

[0080] Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung versteht man unter "Phosphorsäure" Polyphosphorsäure, Phosphorsäure (H₃PO₃), Orthophosphorsäure (H₃PO₄), Pyrophosphorsäure (H₄P₂O₇), Triphosphorsäure (H₅P₃O₁₀) und Metaphosphorsäure. Die Phosphorsäure, insbesondere Orthophosphorsäure, hat vorzugsweise eine Konzentration von mindestens 80 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt eine Konzentration von mindestens 85 Gewichtsprozent, noch weiter bevorzugt eine Konzentration von mindestens 89 Gewichtsprozent. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß das basische Polymer bei zunehmender Konzentration der starken Säure mit einer größeren Zahl von Molekülen starker Säure imprägniert werden kann.

[0081] Insofern die Folie aus Schritt C) ein Polysulfon mit Sulfonsäuregruppen enthält, kann die Behandlung gemäß Schritt E) auch in Wasser oder einer wässrigen, verdünnten Säure erfolgen.

[0082] Die erfindungsgemäß erhaltene Polymerelektrolyt-Blendmembran, nämlich der Komplex aus dem basischen Polymerblend und der starken Säure, ist protonenleitend und kann daher vorzugsweise als Elektrolyt für Zellen verwendet werden. Trotzdem ist der Polymerelektrolyt nicht auf die Verwendung für Zellen beschränkt, sondern kann auch als Elektrolyt für ein Anzeigeelement, ein elektrochromes Element oder verschiedene Sensoren verwendet werden.

[0083] Als basische Katalysatoren kommen basische Oxide und Hydroxyde der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems, Hydride der I. Hauptgruppe des Periodensystems und Lithium-organyle in Frage, vorzugsweise KOH, LiOH, NaOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂, LiH, NaH, KH, Methyl-Lithium und Butyl-Lithium.

[0084] Der basische Katalysator wird in Mengen von 0,01 bis 5 Mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 3 Mol-%, insbesondere

bevorzugt 0,5 bis 2,5 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Verbrückungsreagenz, in die Lösung gemäß Schritt A) zuge-
setzt.

[0085] Gegenstand der Erfindung ist ferner die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen verbrückten Polymer-
elektrolyt-Blendmembran in einer Membran-Elektroden-Einheit (MEU) für Brennstoffzellen.

5 [0086] Die Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle enthält eine erfindungsgemäße Polymerelektrolyt-
membran und zwei Elektroden, zwischen denen die Polymerelektrolytmembran sandwichartig angeordnet ist. Weiterhin
kann die Die Elektroden weisen jeweils eine katalytisch aktive Schicht und eine Gasdiffusionsschicht zur Zuführung ei-
nes Reaktionsgases zur katalytisch aktiven Schicht auf. Die Gasdiffusionsschicht ist porös, damit reaktives Gas hin-
durchtreten kann.

10 [0087] Die erfindungsgemäße verbrückte Polymerelektrolyt-Blendmembran kann als Elektrolytmembran verwendet
werden. Außerdem kann man die Elektrolytmembran sowie einen Vorläufer für eine MEU mit einer oder beiden kataly-
tisch aktiven Schichten herstellen. Des weiteren kann man die MEU auch durch Fixieren der Gasdiffusionsschicht am
Vorläufer herstellen.

15 [0088] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Brennstoffzelle mit mehreren MEU's, die jeweils
eine nach dem obigen Verfahren hergestellte Membran aus verbrücktem Polymer und zwei Elektroden, zwischen denen
die Membran aus verbrücktem Polymer sandwichartig angeordnet ist, enthalten.

[0089] Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Blend-Membranen zeigen eine deutlich erhöhte
Bruchzähigkeit.

20 [0090] Die erfindungsgemäßen vernetzten Blend-Membranen zeigen nach einer Dotierung in 85 Gew.-%iger Phos-
phorsäure (72 Stunden bei 20°C) eine Bruchzähigkeit von mehr als 250 kJ/m², vorzugsweise mehr als 300 kJ/m², insbe-
sondere mehr als 350 kJ/m².

Beispiele

25 [0091] Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die
Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

30 a) Herstellung einer PBI-DMAc-Lösung

[0092] Celazole der Firma Celanese wird bei Temperaturen von 200°C über einen Zeitraum von 2-4 Stunden in N,N-
Dimethylacetamid "DMAc" (15% Gewichtsprozent Celazole) gelöst.

35 b) Herstellung einer Polysulfon-Lösung

[0093] Polysulfon Radel-R 5700 der Firma Amoco (oder Polyethersulfon Ultrason E 6000 der Fa. BASF) wird in
N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon gelöst (15 Gew.-%). Die Polysulfonlösung wird über eine Drucknut-
sche bei Raumtemperatur filtriert.

40 c) Herstellung der Polymermischung in Lösung

[0094] Die PBI-DMAc-Lösung und die Polysulfon-Lösung werden bei einer Temperatur von 60-95°C mit einem lang-
sam laufenden Ankerrührer gemischt. Niedrigere Temperaturen bzw. hohe Umlaufgeschwindigkeiten des Rührers führen
45 durch den Weissenbergeffekt, den die Polybenzimidazol-Lösung zeigt, zu einer zumindest teilweisen Entmischung der
Lösung. Die gemischte Lösung wird durch Anlegen eines Vakuums für einen Zeitraum von mindestens 15 Minuten bei
einer Temperatur von 80°C entgast.

50 d) Herstellung der Kunststoffmembran

[0095] Die Lösung wird auf einer Glasplatte in einer staubarmen Umgebung (Laminar-Flow-Box) in einer Stärke von
ca. 250 µm gerakelt und in einem mit einem Staubfilter versehenen Umlufttrockenschrank bei Temperaturen von bis zu
120°C getrocknet. Die getrocknete Kunststoffmembran wird von der Glasplatte abgezogen.

55 e) Dotierung der Kunststoffmembran

[0096] Die Membran wird 72 Stunden bei Raumtemperatur mit 85-95%iger Phosphorsäure benetzt.

60

65

Hergestellte Membranen

Polymertyp	Membrantyp	Blendkomponente Gew.-%	Vernetzergehalt Mol.-% (bezogen auf eingesetzte PBI)	Katalysatorgehalt Mol.-% (bezogen auf eingesetzte PBI)
unmodifiziertes PBI	A	-	-	-
Blendmembran	B	20 % PES	-	-
vernetzte Membran	C	-	3% DGEBA	0,04
Blend und Vernetzer	D	20% PES	3% DGEBA	0,04

Mechanische Eigenschaften der Membranen

[0097] Die Messung der mechanischen Eigenschaften wird mittels uniaxialem Zugversuch an streifenförmigen Proben mit einer Breite von 15 mm und Länge von 120 mm gemäss ISO/R527 durchgeführt. Der Zugversuch erfolgt bei einer Temperatur von 100°C mit einer Dehngeschwindigkeit von 50 mm/min. Die Ergebnisse der Mittelwerte von mindestens 5 Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Membrantyp	c(H ₃ PO ₄)	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)	Bruchzähigkeit (kJ/m ²)
A	85%	0,9	53	31
B	85%	3	122	224
C	85%	3,4	131	225
D	85%	4,9	152	370
B	87%	1,33	60	66
C	87%	0,4	37	12
D	87%	4,95	152	380
B	89%	0,46	38	12
C	89%	0,07	93	2,1
D	89%	1,8	107	108
D	95%	0,23	31	5,6

Säureaufnahme und Leitfähigkeit

[0098] Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohmschen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Als Vergleichswert wird die spezifische Leitfähigkeit bei 120°C verwendet.

[0099] Die Dotierung aller Membrantypen erfolgt durch Lagerung Phosphorsäure während 72 h bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Glasgefäss. Zur Bestimmung der Säureaufnahme wird nach der Dotierung eine kreisrunde Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt. Dieses Stück wird in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben und die freigesetzte Säure mit 0,1 M NaOH titriert über den Äquivalenzpunkt titriert. Anschliessend wird die Probe im Vakuumtrockenschrank bei 150°C während 15 h und p < 1 mbar getrocknet und das Trockengewicht bestimmt. Aus dem

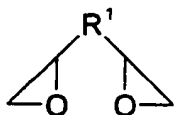
Trockengewicht und der Menge an bis zum Äquivalentpunkt verbrauchter NaOH wird dann die Ionenaustauschkapazität (IEC) bzw der Säuregehalt ausgedrückt durch $n(\text{H}_3\text{PO}_4)/n(\text{PBI})$ bestimmt.

[0100] Die Ergebnisse dieser Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

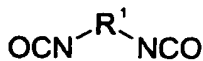
Membrantyp	c(H ₃ PO ₄)	IEC (meq/g)	n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)	Leitfähigkeit bei 120°C
A	85%	88	9	0,093
B	85%	70	7,2	0,076
C	85%	74,8	7,7	0,089
D	85%	67,6	6,9	0,07
B	87%	96	9,9	0,094
C	87%	113,8	11,7	0,093
D	87%	75,1	7,7	0,078
B	89%	120	12,3	0,117
C	89%	175,9	18,1	0,134
D	89%	107,8	11,1	0,105
D	95%	324	33,2	0,149

Patentansprüche

- Membran aus verbrücktem Polymer erhältlich durch ein Verfahren umfassend die folgenden Schritte:
 - Herstellung einer Lösung enthaltend ein basisches Polymer (Polymer I) mit mindestens einer Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit und mindestens einem Verbrückungsreagenz und zusätzlich mindestens ein basischer Katalysator in mindestens einem geeigneten Lösemittel,
 - Gießen einer Folie mit der aus Schritt A) erhaltenen Lösung
 - Entfernen des Lösemittels aus Schritt A)
 - Durchführung der Verbrückungsreaktion in der gemäß Schritt C) erhaltenen Folie
 - Dotierung der gemäß Schritt D) erhaltenen Folie mit einer starken Säure
 dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) neben dem basischen Polymer (Polymer I) mindestens ein weiteres Polymer auf Basis von einem Polysulfon (Polymer II) zugemischt wird.
- Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrückungsreagenz mindestens zwei Epoxidgruppen oder Isocyanatgruppen pro Molekül aufweist.
- Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrückungsreagenz mindestens eine Verbindung der Formel (II) und/oder (III)



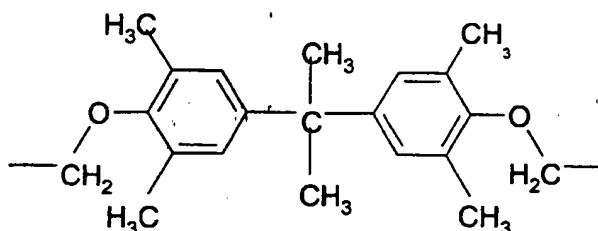
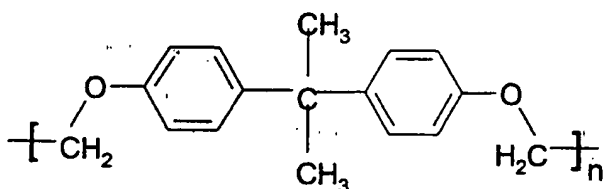
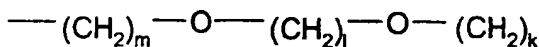
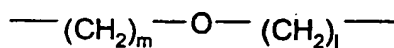
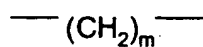
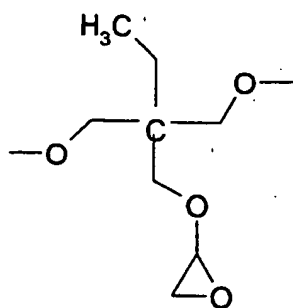
(II)



(III)

worin R¹ für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, ist.

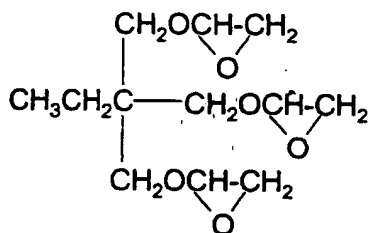
- Membran gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das R¹ gleich



worin m, k und l jeweils gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 1 bis 6 stehen, n für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise gleich 1, steht.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrückungsreagenz mindestens drei Epoxidgruppen pro Molekül enthält.

6. Membran gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Verbrückungsreagenz die Verbindung



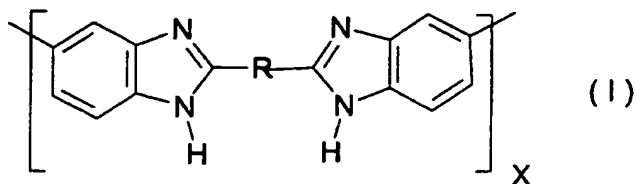
ist.

7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbrückungsreagenz Bis-phenol-A-glycidylether [BPAGDE] und/oder 1,4 Butyl-diglycidylether ist.

8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung gemäß Schritt A) 0,1 bis 7 Mol% des Verbrückungsreagenzes pro Einheit des basischen Polymers enthält.

9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als basisches Polymer Polybenzimidazole, Polyimidazole, Polyvinylimidazole, Polybenzobisimidazole sowie deren Copolymere eingesetzt werden.

10. Membran gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Polybenzimidazole solche mit der Formel:



worin R für Alkylen, Perfluoralkylen oder einen Substituenten einer der folgenden Formeln:



11. Membran gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Polybenzimidazole solche mit der Formel



12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Polymer auf Basis von einem Polysulfon (Polymer II) ein oder mehrere Polysulfone welche wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den allgemeinen Formeln 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F und/oder 2G aufweisen:



60

65

65

14

Folie zwecks Verbrückung weiter erhitzt wird.

17. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrückung in Schritt D) durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen (photochemische Reaktion) erfolgt.

18. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als starke Säure in Schritt E) Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure eingesetzt wird.

19. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in Schritt E) mit Wasser oder einer wässrigen Säure durchgeführt und das Polysulfon Sulfonsäuregruppen und/oder protonierte Sulfonsäuregruppen aufweist.

20. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Katalysatoren basische Oxide und Hydroxyde der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems, Hydride der I. Hauptgruppe des Periodensystems und Lithium-organyle eingesetzt werden.

21. Membran gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Katalysatoren KOH, LiOH, NaOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂, LiH, NaH, KH, Methyl-Lithium und/oder Butyl-Lithium eingesetzt werden.

22. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Katalysator in Mengen von 0,01 bis 5 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Verbrückungsreagenz, in die Lösung gemäß Schritt A) zugesetzt wird.

23. Verwendung der Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten.

24. Verwendung der Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Herstellung von Brennstoffzellen.

25. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22.

26. Brennstoffzelle enthaltend mindestens Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 25.

- Leerseite -